



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-285345

[ST.10/C]:

[JP 2002-285345]

出 願 人

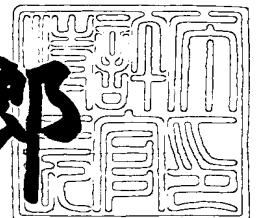
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3045017

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2490550

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
G03F 7/00 501
B41N 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 森 孝博

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷版材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、親水性層が電子供与性染料前駆体を含有し、且つ画像形成層が有機の電子受容性顕色剤を含有し、更に基材上に形成されたいずれかの層が光熱変換素材を含有することを特徴とする印刷版材料。

【請求項 2】 画像形成層が更に融点が 60～200℃の範囲にある熱溶融性素材を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の印刷版材料。

【請求項 3】 熱溶融性素材が単独ではインク着肉性を有さず、電子供与性染料前駆体または電子受容性顕色剤と熱溶融して混合されることでインク着肉性を発現する素材であることを特徴とする請求項 2 に記載の印刷版材料。

【請求項 4】 単独ではインク着肉性を有さず、電子供与性染料前駆体または電子受容性顕色剤と熱溶融して混合されることでインク着肉性を発現する素材が脂肪酸アミドであることを特徴とする請求項 3 に記載の印刷版材料。

【請求項 5】 画像形成層が水溶性素材を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料。

【請求項 6】 親水性層が多孔質であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料。

【請求項 7】 基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、基材上に形成されたいずれかの層が脂肪酸アミド、脂肪酸アミドと混合されることでインク着肉性を発現する素材及び光熱変換素材を含有することを特徴とする印刷版材料。

【請求項 8】 脂肪酸アミドと混合されることでインク着肉性を発現する素材が電子供与性染料前駆体または有機の電子受容性顕色剤であることを特徴とする請求項 7 に記載の印刷版材料。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料を赤外線レーザーを用いて露光して、露光部の電子受容性顕色剤を溶融させて親水性層内部へ浸透させて親水性層内部に発色画像を形成させ、次いで画像形成層の少なくとも

も一部を除去することからなる画像形成方法。

【請求項 1 0】 画像形成層の除去を印刷機上で湿し水またはインクを用いて行うことを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 1】 赤外線レーザー露光を印刷機上で行うことを特徴とする請求項 9 または 1 0 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はコンピューター・トゥー・プレート（CTP）方式により画像形成が可能な印刷版材料及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取扱いが容易で P S 版と同等の印刷適性を有した C T P が求められている。特に近年、特別な薬剤による現像処理が不要であり、ダイレクトイメージング（D I）機能を備えた印刷機に適用可能であり、また P S 版と同等の使い勝手を有する、汎用タイプのサーマルプロセスレスプレートへの期待が高まっている。

【0 0 0 3】

D I 用のサーマルプロセスレスプレートとしては、例えば、アグファ社製の T h e r m o L i t e が挙げられるが、ショートランを前提としているため、耐刷性はコート紙で 3 万枚程度である。また、サーマルレーザーでの露光後の検版性は特に考慮されていないため、露光可視画性はほとんど有していない。

【0 0 0 4】

これに対して汎用のプロセスレスプレートに必要とされるのは、P S 版同等の種々の印刷適性に加えて、少なくともコート紙で 1 0 万枚程度の耐刷性と画像記録後の可視画性である。

【0 0 0 5】

C T P において、将来的には検版という作業は行われなくなるとの予想もされているが、現状のワークフローにおいては未だに必要とされており、このためサ

ーマルプロセスレスプレートにおいては、画像記録後の可視画性、特にサーマルレーザーを用いた場合の露光可視画性が重要な性能の一つとして挙げられる。

【 0 0 0 6 】

サーマルプロセスレスプレートの画像形成に主として用いられるのは、近赤外～赤外線波長の有するサーマルレーザー記録方式である。この方式で画像形成可能なサーマルプロセスレスプレートには、大きく分けて後述するアブレーションタイプと熱融着画像層機上現像タイプが存在する。

【 0 0 0 7 】

アブレーションタイプとしては、例えば、特開平 8 - 5 0 7 7 2 7 号公報、同 6 - 1 8 6 7 5 0 号公報、同 6 - 1 9 9 0 6 4 号公報、同 7 - 3 1 4 9 3 4 号公報、同 1 0 - 5 8 6 3 6 号公報、同 1 0 - 2 4 4 7 7 3 号公報に記載されているものが挙げられる。

【 0 0 0 8 】

これらは、例えば、基材上に親水性層と親油性層とを有し、いずれかの層を表層として積層したものである。表層が親水性層であれば、画像様に露光し、親水性層をアブレートさせて画像様に除去して親油性層を露出することで画像部を形成することができる。但し、アブレートした表層の飛散物による露光装置内部の汚染が問題となるため、親水性層上に更に水溶性の保護層を設けてアブレートした表層の飛散を防止し、印刷機上で保護層とともにアブレートした表層を除去する方式も提案されている。

【 0 0 0 9 】

アブレーションタイプの場合、耐刷性を向上させるということは上記の表層の強度を上げることに関連し、耐刷性を向上させると感度低下や解像度低下を招くため、これらのバランスを取りつつ耐刷性を向上させるには大きな困難を伴う。

【 0 0 1 0 】

また、表層とその下の層との色相を異なるものとしておくことで露光可視画性を付与することが可能であるが、そのためには表層を完全にアブレートさせて除去する必要がある。これは、例えば、露光装置内にアブレーション飛散物を吸引

除去するようなクリーナーを設置することで達成は可能であるが、装置コストが大幅に上がるため好ましくない。

【0011】

上述のような保護層を設けたタイプでは、アブレーション飛散物が残存するため、たとえ表層とその下の層との色相を異なるものとしておいたとしても良好な露光可視画性は得られない。

【0012】

上記を解決する手段として、「印刷機上で除去可能な親水性オーバーコート層に、露光によって光学濃度を変化させることのできるシアニン系赤外線吸収色素を20質量%以上含有させる」方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この方法によれば確かに良好な露光可視画性が得られるが、印刷機上で除去される層中に多量の色素を含有させ、露光によって色素を更に発色させるにしろ退色させるにしろ、露光部もしくは未露光部のいずれかは発色濃度の高い層となるため、機上現像による印刷機汚染は避けられないものとなることは明らかである。

【0013】

一方、熱融着画像層機上現像タイプとしては、特許2938397号公報に開示されているような、親水性層もしくはアルミ砂目上に画像形成層に熱可塑性微粒子と水溶性の結合剤とを用いたものが挙げられる。前述のアグファ社製のThermo Liteはこのタイプのプロセスレスプレートである。

【0014】

このタイプで刷り出し性を向上させるためには、上記画像形成層中の水溶性結合剤の比率を増加させる方法等が考えられるが、刷り出し性を良好とする比率まで水溶性結合剤を増加させると、熱可塑性微粒子の熱融着性を阻害する結果となり、画像形成との両立が非常に困難である。

【0015】

また、スクラッチ汚れ耐性を向上させるためには、熱可塑性微粒子の圧力による機上現像性の低下を防止することが必要であるが、上記の画像形成層中の水溶性結合剤の比率を増加させるような方法や、熱可塑性微粒子のTgを上げて粒子

を硬くするといった方法ではやはり画像形成を阻害することとなり、これも画像形成との両立が非常に困難である。

【0016】

また、露光可視画性の付与には、赤外線吸収色素の露光褪色を利用したものが挙げられる（例えば、特許文献2参照。）が、このような色素を画像形成層に添加した場合、未露光部と露光部との色差を大きくして露光可視画性を向上させることは、即ち未露光部の着色濃度を上げることになり、未露光部の機上現像時の印刷機汚染が問題となる。

【0017】

このように、従来の技術では、プロセスレスプレートに十分な刷り出し性、スクラッチ汚れ耐性及び露光可視画性を付与することが非常に困難であった。

【0018】

【特許文献1】

特開2002-205466号公報

【0019】

【特許文献2】

特開平11-240270号公報

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、汎用プロセスレスプレートとして十分な刷り出し性、スクラッチ汚れ耐性および露光可視画性とを有した印刷版材料の提供であり、また機上現像タイプの印刷版材料における印刷機汚染の懸念がない画像形成方法の提供である。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記の目的は、以下の構成により達成された。

【0022】

1) 基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、親水性層が電子供与性染料前駆体を含有し、且つ画像形成層が有機の電子

受容性顔色剤を含有し、更に基材上に形成されたいずれかの層が光熱変換素材を含有することを特徴とする印刷版材料。

【0023】

2) 画像形成層が更に融点が60～200℃の範囲にある熱溶融性素材を含有することを特徴とする前記1)に記載の印刷版材料。

【0024】

3) 熱溶融性素材が単独ではインク着肉性を有さず、電子供与性染料前駆体または電子受容性顔色剤と熱溶融して混合されることでインク着肉性を発現する素材であることを特徴とする前記2)に記載の印刷版材料。

【0025】

4) 単独ではインク着肉性を有さず、電子供与性染料前駆体または電子受容性顔色剤と熱溶融して混合されることでインク着肉性を発現する素材が脂肪酸アミドであることを特徴とする前記3)に記載の印刷版材料。

【0026】

5) 画像形成層が水溶性素材を含有することを特徴とする前記1)～4)のいずれか1項に記載の印刷版材料。

【0027】

6) 親水性層が多孔質であることを特徴とする前記1)～5)のいずれか1項に記載の印刷版材料。

【0028】

7) 基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、基材上に形成されたいずれかの層が脂肪酸アミド、脂肪酸アミドと混合されることでインク着肉性を発現する素材及び光熱変換素材を含有することを特徴とする印刷版材料。

【0029】

8) 脂肪酸アミドと混合されることでインク着肉性を発現する素材が電子供与性染料前駆体または有機の電子受容性顔色剤であることを特徴とする前記7)に記載の印刷版材料。

【0030】

9) 前記 1) ~ 8) のいずれか 1 項に記載の印刷版材料を赤外線レーザーを用いて露光して、露光部の電子受容性顔色剤を溶融させて親水性層内部へ浸透させて親水性層内部に発色画像を形成させ、次いで画像形成層の少なくとも一部を除去することからなる画像形成方法。

【 0 0 3 1 】

1 0) 画像形成層の除去を印刷機上で湿し水またはインクを用いて行うことを特徴とする前記 9) に記載の画像形成方法。

【 0 0 3 2 】

1 1) 赤外線レーザー露光を印刷機上で行うことを特徴とする前記 9) または 1 0) に記載の画像形成方法。

【 0 0 3 3 】

以下、本発明を詳述する。

本発明は、基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、親水性層が電子供与性染料前駆体を含有し、且つ画像形成層が有機の電子受容性顔色剤を含有し、更に基材上に形成されたいずれかの層が光熱変換材を含有することを特徴とする印刷版材料である。

【 0 0 3 4 】

本発明の印刷版材料は、熱により画像記録を行うものであり、記録部の画像形成層中の有機の電子受容性顔色剤が熱により溶融して親水性層に浸透し、親水性層中の電子供与性染料前駆体と接触して、発色画像を形成する。この際、電子供与性染料前駆体も熱により溶融して電子受容性顔色剤と混合されることがより良好な発色性を得るために好ましく、融点が 5 0 ~ 3 0 0 ℃であることが好ましく、1 0 0 ~ 2 0 0 ℃であることが更に好ましい。

【 0 0 3 5 】

このような電子供与性染料前駆体としては、感熱記録紙に用いられる公知の素材を用いることができる。

【 0 0 3 6 】

例えば、クリスタルバイオレットラクトンに代表されるトリアリルメタン系、ロイコオーラミン等のジフェニルメタン系、スピロピラン系、フルオラン系、ロ

ーダミンラクタム系、カリバゾリルメタン系などの各種化合物が挙げられる。また、特開平6-210947号公報に記載されている一般式(I)で示される化合物も使用可能である。

【0037】

但し、本発明においては、電子供与性染料前駆体は親水性層中に含有され、親水性層は後述するように電子受容性顔色剤として機能しうる無機素材を含有しているため、電子供与性染料前駆体としては、無機の電子受容性顔色剤に対しては発色し難い素材であることが好ましい。このような電子供与性染料前駆体の例としては、一般にODBやODB-2として知られる黒色発色する素材が挙げられる。

【0038】

電子供与性染料前駆体は親水性層中に粒子状の形態で存在することが好ましい。粒子径としては0.01~10 μ mであり、0.1~5 μ mであることが好ましく、0.2~2 μ mであることがより好ましい。電子供与性染料前駆体の粒子は、分散剤とともにサンドグライNDER等公知の方法で湿式分散することで水分散体として得ることができる。

【0039】

分散剤としては、公知の界面活性剤(ノニオン系、アニオン系)及び/または水溶性高分子を用いることができる。水溶性高分子の中でも、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダを好ましく用いることができる。

【0040】

親水性層中の電子供与性染料前駆体の含有量としては、1~50質量%であり、2~30質量%であることがより好ましい。1質量%未満では、後述する親水性層の適正膜厚範囲で十分な発色濃度を得ることができない。また、50質量%を超えると親水性層強度が低下したり、親水性層の親水性が低下して地汚れを生じたりする懸念がある。また、印刷版材料における電子供与性染料前駆体の付き

量としては、 $0.05 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

【0041】

本発明に用いることができる有機の電子受容性顔色剤も、同様に感熱記録紙に用いられる特開平6-99663号公報、特開平7-52551号公報、特開平8-258420号公報に記載されているような公知の素材を好ましく用いることができる。例えば、フェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩、オキシエステル等の酸性物質を好ましく用いることができる。

【0042】

具体的には、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)クミルベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)クミルベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-t-ブチルサリチル酸、3- α , α -ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β -p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体、またはその多価金属塩(特に亜鉛、アルミニウムが好ましい)、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエーテル、p-ヒドロ

キシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 β -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類、p-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルフォン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルフォン等のフェノール類が挙げられるが、これに限られるものではない。

【 0 0 4 3 】

また、電子受容性顕色剤としては、特開平5-124360号公報、特開平6-210954号公報、特開2002-19295号公報に記載されているような長鎖脂肪族炭化水素基を持つ有機リン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物、フェノール化合物等を用いることができる。長鎖脂肪族炭化水素基を用いた場合は、炭化水素基部分の凝集力が強くなるために、画像部分の強度や耐溶剤性が向上して耐刷性を向上させることができる。

【 0 0 4 4 】

有機の電子受容性顕色剤としても、融点が50～300℃であることが好ましく、100～200℃であることが更に好ましい。

【 0 0 4 5 】

画像形成層中の有機の電子受容性顕色剤の含有量としては、1～50質量%であり、2～30質量%であることがより好ましい。1質量%未満では、顕色能が不足して十分な発色濃度を得ることができない。また、50質量%を超えると画像形成層中のインク着肉性を有する素材の含有量が減少して、十分な画像強度が得られなくなる懸念がある。また、印刷版材料における有機の電子受容性顕色剤の付き量としては、0.05～2 g/m²であることが好ましく、0.1～1 g/m²であることがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

また、本発明の印刷版材料は、基材上のいずれかの層が光熱変換素材を含有するものである。光熱変換素材としては下記のような素材を含有することができるが、可視光に強い着色のある素材、例えば、黒色顔料などは親水性層中に含有させることが好ましい。

【0047】

顔料としてはカーボン、グラファイト、金属、金属酸化物等が挙げられる。

カーボンとしては、特にファーネスブラックやアセチレンブラックの使用が好ましい。粒度 (d_{50}) は 100 nm 以下であることが好ましく、 50 nm 以下であることが更に好ましい。グラファイトとしては粒径が $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは 100 nm 以下、更に好ましくは 50 nm 以下の微粒子を使用することができる。金属としては粒径が $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは 100 nm 以下、更に好ましくは 50 nm 以下の微粒子であれば何れの金属であっても使用することができる。形状としては球状、片状、針状等何れの形状でもよい。特にコロイド状金属微粒子 (Ag 、 Au 等) が好ましい。

【0048】

金属酸化物としては、可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか半導体であるような素材を使用することができる。前者としては、黒色酸化鉄 (Fe_3O_4) や前述の二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。後者としては、例えば、 Sb をドーブした SnO_2 (ATO)、 Sn を添加した In_2O_3 (ITO)、 TiO_2 、 TiO_2 を還元した TiO (酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック) などが挙げられる。また、これらの金属酸化物で芯材 (BaSO_4 、 TiO_2 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 等) を被覆したものも使用することができる。これらの粒径は $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは 100 nm 以下、更に好ましくは 50 nm 以下である。

【0049】

これらの光熱変換素材のうち、二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物がより好ましい素材として挙げられる。具体的には、 Al 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Sb 、 Ba から選ばれる二種以上の金属からなる複合金属酸化物である。これらは特開平 8-27393 号公報、同 9-25126 号公報、同 9-237570 号公報、同 9-241529 号公報、同 10-231441 号公報等の開示されている方法により製造することができる。

【0050】

複合金属酸化物としては、特に Cu-Cr-Mn 系または Cu-Fe-Mn 系

の複合金属酸化物であることが好ましい。Cu-Cr-Mn系の場合には、6価クロムの溶出を低減させるために、特開平8-27393号公報に開示されている処理を施すことが好ましい。これらの複合金属酸化物は添加量に対する着色、つまり光熱変換効率が良好である。

【0051】

これらの複合金属酸化物は平均1次粒子径が1 μ m以下であることが好ましく、平均1次粒子径が0.01~0.5 μ mの範囲にあることがより好ましい。平均1次粒子径が1 μ m以下とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となり、平均1次粒子径が0.01~0.5 μ mの範囲とすることで添加量に対する光熱変換能がより良好となる。但し、添加量に対する光熱変換能は粒子の分散度にも大きく影響を受け、分散が良好であるほど良好となる。従って、これらの複合金属酸化物粒子は層の塗布液に添加する前に、別途公知の方法により分散して、分散液（ペースト）としておくことが好ましい。平均1次粒子径が0.01未満となると分散が困難となるため好ましくない。分散には適宜分散剤を使用することができる。分散剤の添加量は複合金属酸化物粒子に対して0.01~5質量%が好ましく、0.1~2質量%がより好ましい。

【0052】

これらの複合金属酸化物は可視光に着色があるため、これを用いる場合には、上述のように親水性層に含有させることが好ましく、また本発明においては、親水性層の発色で可視画性を付与するため、親水性層自体の着色は低い方が好ましい。従って、親水性層の複合金属酸化物の含有量は20質量%以下であることが好ましい。

【0053】

親水性層の発色のコントラストを明瞭とするためには、親水性層の着色は少ない方が好ましいため、本発明においては、赤外線吸収色素を用いることが好ましい。

【0054】

一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、

ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号公報、同64-33547号公報、特開平1-160683号公報、同1-280750号公報、同1-293342号公報、同2-2074号公報、同3-26593号公報、同3-30991号公報、同3-34891号公報、同3-36093号公報、同3-36094号公報、同3-36095号公報、同3-42281号公報、同3-97589号公報、同3-103476号公報等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種または二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0055】

親水性層中の赤外線吸収色素の含有量は、層全体の0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。

【0056】

画像形成層中に含有させる光熱変換素材は、非画像部が印刷機上で除去される態様の際の印刷機汚染を考慮して、可視光の着色が少ない素材、もしくは添加量が少なくても所望する発熱量が得られる素材、例えば、前述の赤外線吸収色素であることが好ましい。

【0057】

光熱変換素材は親水性層、画像形成層以外に別途、層を設けてその層に含有させることもできる。

【0058】

本発明の態様の一つとして、画像形成層が更に融点が60～200℃の範囲にある熱溶融性素材を含有する態様が挙げられる。

【0059】

熱溶融性素材は画像記録時の熱によって溶融し、電子受容性顕色剤や電子供与性染料前駆体の熱溶融や混合を促進して発色濃度を向上させる増感剤としての機能を有する。

【0060】

本発明に用いられる熱溶融性素材は、熱可塑性素材の中でも特に溶融した際の粘度が低く、一般的にワックスとして分類される素材である。物性としては、融点 60℃ 以上、150℃ 以下であることがより好ましく、融点 60℃ 以上、120℃ 以下であることが更に好ましく、また用いる電子受容性顔色剤や電子供与性染料前駆体よりも低融点であることが好ましい。融点が 60℃ 未満では保存性が問題であり、融点が 200℃ よりも高い場合は発色感度が低下する。

【 0 0 6 1 】

使用可能な素材としては、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。これらは分子量 800 から 10000 程度のものである。また、乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。更には、軟化点を下げたり作業性を向上させたりするために、これらのワックスにステアリン酸アミド、リノレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、硬化牛脂肪酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミドまたはこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加したり併用して使用することも可能である。また、クマロンーインデン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。

【 0 0 6 2 】

更に、特開平 6 - 9 9 6 6 3 号公報、特開平 7 - 5 2 5 5 1 号公報、特開平 8 - 2 5 8 4 2 0 号公報に記載されている増感剤を用いることもできる。

【 0 0 6 3 】

また、熱溶融性素材がインク着肉性を有する素材であるか、もしくは、画像記録時の熱によってインク着肉性を発現しうる素材であることが必要である。かかる熱溶融性素材は画像記録時の熱によって溶融、流動して親水性層表面に接触して固着したり、後述するような多孔質な親水性層内部へと浸透したりして画像部を形成する。

【0064】

上記の中で、インク着肉性を有する素材としては、ポリエチレン、マイクロクリスタリン、脂肪酸エステル、脂肪酸の何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的 low、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。

【0065】

熱溶融性素材は画像形成層中で微粒子状の形態で存在することが好ましく、その平均粒径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さい場合、熱溶融性素材微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性素材微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱溶融性素材微粒子の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、解像度が低下する。また、熱溶融性素材微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていたりしてもよい。熱溶融性素材微粒子の含有量は、画像形成層全体の $1 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $5 \sim 70$ 質量%であることがより好ましく、 $10 \sim 60$ 質量%であることが更に好ましい。

【0066】

また、本発明の態様の一つとして、熱溶融性素材が単独ではインク着肉性を有さず、電子供与性染料前駆体または電子受容性顕色剤と熱溶融して混合されることでインク着肉性を発現する熱溶融素材である態様が挙げられる。

【0067】

このような素材としては、上記の機能を有する限りはどのような素材であってもよく、またインク着肉性においてもすべての印刷インクに対して着肉性を有していない場合でも、特定のインク（例えば、大豆油インクやUVインク等）に対してのみインク着肉性を発現するという素材であってもよい。一般的な印刷インクに対して上記のような機能を発現する素材の例としては、脂肪酸アミドが挙げられ、具体的にはステアリン酸アミド、リノレイン酸アミド、ラウリン酸アミド

、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド等が挙げられる。
。

【 0 0 6 8 】

いずれでのタイプの熱溶融性素材であっても、同様な微粒子形状を有することが好ましく、同様の含有量で用いられることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

本発明の印刷版材料の画像形成層は機上現像で除去可能であることが好ましく、その態様の一つとして、画像形成層に水溶性素材を含有する態様が挙げられる。
。

【 0 0 7 0 】

水溶性素材を含有することにより、印刷機上で、例えば、湿し水やインクを用いて非画像部の画像形成層を除去する際に、その除去性を向上させることができる。水溶性素材としてはオリゴ糖、多糖類（デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルラン）、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の公知の水溶性素材を用いることができる。
。

【 0 0 7 1 】

本発明の画像形成層には上記の中でも糖類を用いることが好ましく、特にオリゴ糖を用いることが好ましい。オリゴ糖は水に速やかに溶解するため、印刷装置上での非画像部の画像形成層の除去も非常に速やかとなり、特別な除去操作を意識することなく、通常の P S 版の刷出し操作と同様の操作で刷出すことで除去可能であり、刷出しの損紙が増加することもない。また、オリゴ糖は親水性層の親水性を低下させる懸念もなく、親水性層の良好な印刷適性を維持することができる。

【 0 0 7 2 】

オリゴ糖は水に可溶な一般に甘みを有する結晶性物質で、数個の単糖がグリコシド結合によって脱水縮合したものである。オリゴ糖は糖をアグリコンとする一種の α -グリコシドであるから、酸で容易に加水分解されて単糖を生じ、生成す

る単糖の分子数によって二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。本発明において、オリゴ糖とは二糖～十糖までのものをいう。これらのオリゴ糖は還元基の有無によって、還元性オリゴ糖と非還元性オリゴ糖とに大別され、また単一の単糖から構成されているホモオリゴ糖と、2種類以上の単糖から構成されているヘテロオリゴ糖にも分類される。オリゴ糖は遊離状または配糖類として天然に存在し、また多糖の酸または酵素による部分加水分解によっても得られる。この他、酵素によるグリコシル転移によっても種々のオリゴ糖が生成する。オリゴ糖は通常雰囲気中では水和物として存在することが多い。また、水和物と無水物とでは融点が異なり、例を挙げると表1に示す通りである。

【0073】

【表1】

オリゴ糖種類	融点(°C)	
	水和物	無水物
ラフィノース：三糖	80(5水和物)	118
トレハロース：二糖	97(2水和物)	215
マルトース：二糖	103(1水和物)	108
ガラクトース：二糖	119(1水和物)	167
スクロース：二糖	—	182
ラクトース：二糖	201(1水和物)	252

【0074】

本発明では画像形成層を水溶液で塗布形成することが好ましいため、水溶液から形成された場合は、層中に存在するオリゴ糖が水和物を形成するオリゴ糖である場合は、その融点は水和物の融点であると考えられる。このように、比較的低融点を有しているため、単独でインク着肉性を有する熱溶融性素材や有機の電子受容性顔色剤が溶融する温度範囲でオリゴ糖も溶融し、これら溶融した素材の親水性層表面への移動や後述する多孔質な親水性層の細孔内への浸透を阻害することがなく、画像形成を妨げることがない。

【0075】

オリゴ糖の中でもトレハロースは、比較的純度の高い状態のものが工業的に安価に入手可能であり、水への溶解度が高いにもかかわらず、吸湿性は非常に低く、機上現像性及び保存性共に非常に良好である。また、オリゴ糖水和物を熱溶解させて水和水を除去した後に凝固させると（凝固後短時間のうちは）無水物の結晶となるが、トレハロースは水和物よりも無水物の融点が100℃以上も高いことが特徴的である。これは赤外線露光で熱溶解し、再凝固した直後は露光済部は高融点で溶解しにくい状態となることを意味し、バンディング等の露光時の画像欠陥を起こしにくくする効果がある。本発明の目的を達成するには、オリゴ糖の中でも特にトレハロースが好ましい。層中のオリゴ糖の含有量としては、層全体の0.1～90質量%が好ましく、2～80質量%が更に好ましい。

【0076】

画像形成層中には必要に応じて界面活性剤や消泡剤を含有させてもよい。

本発明の印刷版材料に用いられる親水性層とは、印刷機上で一般的な条件で湿し水とインクとを供給された場合に、画像記録がなされていない領域が湿し水を受容して非画像部となる機能を有する層を意味する。

【0077】

このような親水性層としては、本発明の電子供与性染料前駆体を除いた親水性層に用いるものとして、例えば、特開平9-123387号公報や特開平7-301911号公報に記載の親水性層を挙げることができるが、本発明としては、後述するような多孔質である親水性層を用いることが好ましい。

【0078】

親水性層を形成する素材としては、金属酸化物が好ましい。

金属酸化物としては、金属酸化物微粒子を含むことが好ましい。例えば、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられる。金属酸化物微粒子の形態としては、球状、針状、羽毛状、その他の何れの形態でもよい。平均粒径としては、3～100nmであることが好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。また、粒子表面に表面処理がなされていてもよい。上記金属酸化物微粒子はその造膜性を利用して結合剤としての使用が可能である。有機の結合剤を用いるよりも親水性の低

下が少なく、親水性層への使用に適している。

【0079】

本発明には、上記の中でも特にコロイダルシリカが好ましく使用できる。コロイダルシリカは比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという利点があり、良好な強度を得ることができる。

【0080】

上記コロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径20nm以下の微粒子コロイダルシリカを含むことが好ましく、更にコロイダルシリカはコロイド溶液としてアルカリ性を呈することが好ましい。

【0081】

ネックレス状コロイダルシリカとは、1次粒子径がnmのオーダーである球状シリカの水分散系の総称であり、1次粒子径が10～50nmの球状コロイダルシリカが50～400nmの長さに結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。パールネックレス状（即ち、真珠ネックレス状）とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態のイメージが真珠ネックレスの様な形状をしていることを意味している。ネックレス状コロイダルシリカを構成するシリカ粒子同士の結合は、シリカ粒子表面に存在する $-SiOH$ 基が脱水結合した $-Si-O-Si-$ と推定される。

【0082】

ネックレス状のコロイダルシリカとしては、具体的には日産化学工業（株）製の「スノーテックス-P S」シリーズなどが挙げられる。製品名としては「スノーテックス-P S-S（連結した状態の平均粒子径は110nm程度）」、「スノーテックス-P S-M（連結した状態の平均粒子径は120nm程度）」及び「スノーテックス-P S-L（連結した状態の平均粒子径は170nm程度）」があり、これらにそれぞれ対応する酸性の製品が「スノーテックス-P S-S-O」、「スノーテックス-P S-M-O」及び「スノーテックス-P S-L-O」である。ネックレス状コロイダルシリカを添加することにより、数十nmの径を有する細孔を形成することが可能になる。また、層の多孔性を確保しつつ、強度を維持することが可能となり、親水性層の多孔質化材として好ましく使用でき

る。これらの中でも、アルカリ性である「スノーテックスPS-S」、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-L」を用いると、親水性層の強度が向上し、また印刷枚数が多い場合でも地汚れの発生が抑制され、特に好ましい。

【0083】

また、コロイダルシリカは粒子径が小さいほど結合力が強くなることが知られており、本発明には平均粒径が20nm以下であるコロイダルシリカを用いることが好ましく、3～15nmであることが更に好ましい。また、前述のようにコロイダルシリカの中ではアルカリ性のものが地汚れ発生を抑制する効果が高いため、アルカリ性のコロイダルシリカを使用することが特に好ましい。

【0084】

平均粒径がこの範囲にあるアルカリ性のコロイダルシリカとしては、日産化学社製の「スノーテックス-20（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-30（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-40（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-N（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-S（粒子径8～11nm）」、「スノーテックス-XS（粒子径4～6nm）」が挙げられる。平均粒径が20nm以下であるコロイダルシリカは、前述のネックレス状コロイダルシリカと併用することで、層の多孔質性を維持しながら、強度を更に向上させることが可能となり、特に好ましい。平均粒径が20nm以下であるコロイダルシリカ／ネックレス状コロイダルシリカの比率は、95／5～5／95が好ましく、70／30～20／80がより好ましく、60／40～30／70が更に好ましい。

【0085】

本発明の親水性層の多孔質化材として、粒径が1μm未満の多孔質金属酸化物粒子を含有することができる。多孔質金属酸化物粒子としては、後述する多孔質シリカまたは多孔質アルミノシリケート粒子もしくはゼオライト粒子を好ましく用いることができる。

【0086】

多孔質シリカ粒子は一般に湿式法または乾式法により製造される。湿式法では

ケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることができる。乾式法では四塩化珪素を水素と酸素と共に燃焼し、シリカを析出することで得られる。これらの粒子は製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

【0087】

多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものが特に好ましい。多孔質アルミノシリケート粒子は、例えば、特開平10-71764号公報に記載されている方法により製造される。即ち、アルミニウムアルコキシドと珪素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は、1:4~4:1の範囲で合成することが可能である。また、製造時にその他の金属のアルコキシドを添加して3成分以上の複合体粒子として製造したのも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

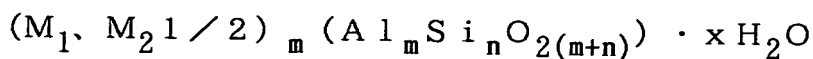
【0088】

粒子の多孔性としては、細孔容積で0.5ml/g以上であることが好ましく、0.8ml/g以上であることがより好ましく、1.0~2.5ml/g以下であることが更に好ましい。細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、2.5ml/gよりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が0.5ml/g未満の場合には、印刷性能がやや不十分となる場合がある。

【0089】

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が0.3~1nmの規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。天然及び合成ゼオライトを合わせた一般式は、次のように表される。

【0090】



ここで、 M_1 、 M_2 は交換性のカチオンであって、 M_1 は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Me_4N^+ (TMA)、 Et_4N^+ (TEA)、 Pr_4N^+ (TPA)、 C_7H_{15}

N^{2+} 、 $C_8H_{16}N^+$ 等であり、 M_2 は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 $C_8H_{18}N_2^{2+}$ 等である。また、 $n \geq m$ であり、 m/n の値つまりは Al/Si 比率は1以下となる。 Al/Si 比率が高いほど固体酸点が多いと考えられるため極性が高く、従って親水性も高いといえる。好ましい Al/Si 比率は0.4~1.0であり、更に好ましくは0.8~1.0である。 x は整数を表す。

【0091】

本発明で使用するゼオライト微粒子としては、 Al/Si 比率が安定しており、また粒径分布も比較的シャープである合成ゼオライトが好ましく、例えば、ゼオライトA： $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ ； Al/Si 比率1.0、ゼオライトX： $Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \cdot 264H_2O$ ； Al/Si 比率0.811、ゼオライトY： $Na_{56}(Al_{56}Si_{136}O_{384}) \cdot 250H_2O$ ； Al/Si 比率0.412等が挙げられる。 Al/Si 比率が0.4~1.0である親水性の高い多孔質粒子を含有することで、親水性層自体の親水性も大きく向上し、印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広くなる。また、指紋跡の汚れも大きく改善される。 Al/Si 比率が0.4未満では親水性が不十分であり、上記性能の改善効果が小さくなる。

【0092】

また、本発明の印刷版材料の親水性層マトリクスは層状粘土鉱物粒子を含有することができる。該層状鉱物粒子としては、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト（モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等）、バーミキュライト、マイカ（雲母）、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩（カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等）等が挙げられる。中でも、単位層（ユニットレイヤー）の電荷密度が高いほど極性が高く、親水性も高いと考えられる。好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト（電荷密度0.25~0.6；陰電荷）、バーミキュライト（電荷密度0.6~0.9；陰電荷）等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。また、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性であるものが好ま

しく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

【0093】

また、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物（ピラードクリスタル等）や、イオン交換処理を施したもの、表面処理（シランカップリング処理、有機バインダとの複合化処理等）を施したのも使用することができる。

【0094】

平板状層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で（膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて）、平均粒径（粒子の最大長）が $1\mu\text{m}$ 未満であり、平均アスペクト比が50以上であることが好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性及び柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。また、粒子物を多く含有する塗布液においては、層状粘土鉱物の増粘効果によって、粒子物の沈降を抑制することができる。粒子径が上記範囲より大きくなると、塗膜に不均一性が生じて、局所的に強度が弱くなる場合がある。また、アスペクト比が上記範囲以下である場合、添加量に対する平板状の粒子数が少なくなり、増粘性が不十分となり、粒子物の沈降を抑制する効果が低減する。

【0095】

層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の0.1～30質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。特に、膨潤性合成フッ素雲母やスメクタイトは少量の添加でも効果が見られるため好ましい。層状鉱物粒子は塗布液に粉体で添加してもよいが、簡便な調液方法（メディア分散等の分散工程を必要としない）でも良好な分散度を得るために、層状鉱物粒子を単独で水に膨潤させたゲルを作製した後、塗布液に添加することが好ましい。

【0096】

本発明の親水性層にはその他の添加素材として、ケイ酸塩水溶液も使用することができる。ケイ酸Na、ケイ酸K、ケイ酸Liといったアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、その $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。

【0097】

また、金属アルコキシドを用いた、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーも使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば、「ゾルーゲル法の応用」（作花済夫著／アグネ承風社発行）に記載されているか、または本書に引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

【0098】

また、水溶性樹脂や水分散性樹脂を含有してもよい。水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられる。水溶性樹脂として多糖類を用いることが好ましい。

【0099】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。これは親水性層に多糖類を含有させることにより、親水性層の表面形状を好ましい状態形成する効果が得られるためである。

【0100】

親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1～20 μ mピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。このような凹凸構造は親水性層に適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層の塗布液に前述のアルカリ性コロイダルシリカと前述の水溶性多糖類とを含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することが、より良好な印刷適性を有する構造を得る

ことができ好ましい。凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）はアルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、塗布液の固形分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

【0101】

本発明で親水性層に添加される水溶性樹脂は、少なくともその一部が水溶性の状態のまま、水に溶出可能な状態で存在することが好ましい。水溶性の素材であっても、架橋剤等によって架橋し水に不溶の状態になると、その親水性は低下して印刷適性を劣化させる懸念があるためである。

【0102】

また、更にカチオン性樹脂を含有してもよく、カチオン性樹脂としては、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は微粒子状の形態で添加してもよい。例えば、特開平6-161101号公報に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0103】

また、本発明の親水性層の塗布液には、塗布性改善等の目的で水溶性の界面活性剤を含有させることができる。Si系、またはF系等の界面活性剤を使用することができるが、特にSi元素を含む界面活性剤を使用することが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。該界面活性剤の含有量は親水性層全体（塗布液としては固形分）の0.01～3質量%が好ましく、0.03～1質量%が更に好ましい。

【0104】

また、本発明の親水性層はリン酸塩を含むことができる。本発明では親水性層の塗布液がアルカリ性であることが好ましいため、リン酸塩としてはリン酸三ナトリウムやリン酸水素二ナトリウムとして添加することが好ましい。リン酸塩を添加することで、印刷時の網の目開きを改善する効果が得られる。リン酸塩の添加量としては、水和物を除いた有効量として、0.1～5質量%が好ましく、0

・ 5～2質量%が更に好ましい。

【0105】

また、後述する光熱変換素材を含有することもできる。光熱変換素材としては、粒子状素材の場合は粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

【0106】

親水性層には表面形状を適宜コントロールするために、粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の無機粒子もしくは無機素材で被覆された粒子を含有させることができる。

【0107】

無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど、公知の金属酸化物粒子を用いることができる。しかし、塗布液中での沈降を抑制するために、多孔質な金属酸化物粒子を用いることが好ましい。多孔質な金属酸化物粒子としては、前述の多孔質シリカ粒子や多孔質アルミノシリケート粒子を好ましく用いることができる。無機粒子の粒径としては芯材粒子の $1/10\sim 1/100$ 程度であることが好ましい。

【0108】

無機素材で被覆された粒子としては、例えば、PMMAやポリスチレンといった有機粒子の芯材を芯材粒子よりも粒径の小さな無機粒子で被覆した粒子が挙げられる。被覆方法としては、種々の公知の方法を用いることができるが、ハイブリダイザのような空気中で芯材粒子と被覆材粒子とを高速に衝突させて芯材粒子表面に被覆材粒子を食い込ませて固定、被覆する乾式の被覆方法を好ましく用いることができる。

【0109】

また、有機粒子の芯材を金属メッキした粒子も用いることができる。このような粒子としては、例えば、樹脂粒子に金メッキを施した積水化学工業社製の「ミクロパールAU」等が挙げられる。

【0110】

粒径は $1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $1.5\sim 8\mu\text{m}$ がより好ましく、 $2\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ が更に好ましい。粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、画像形成の解像度の低下や、ブランク汚れの劣化が生じる懸念がある。粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の添加量

としては、適宜調整されるが、親水性層全体の1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

【0111】

親水性層全体としては、本発明で必要な電子供与性染料前駆体以外の有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましい。

【0112】

親水性層は下層を設けた二層構成、もしくはそれ以上の多層構成とすることもできる。下層を設ける場合には、下層に用いる素材としては、親水性層と同様の素材を用いることができる。

【0113】

但し、下層は多孔質であることの利点が少なく、また、より多孔質でない方が塗膜強度が向上するといった理由から、親水性層の多孔質化材の含有量は親水性層よりも少ないことが好ましく、含有しないことがより好ましい。下層にも表面形状を適宜コントロールするために、粒径が1 μ m以上の無機粒子もしくは無機素材で被覆された粒子を含有させることができる。粒径が1 μ m以上の粒子の添加量としては、下層全体の1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

【0114】

下層全体としても親水性層と同様に、有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましい。

【0115】

本発明の別の態様として、基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、基材上に形成されたいずれかの層が脂肪酸アミド、脂肪酸アミドと混合されることでインク着肉性を発現する素材及び光熱変換材を含有することを特徴とする印刷版材料が挙げられる。

【0116】

この態様は必ずしも露光可視面性を必要としない場合、例えば、D I 印刷機用として好ましく用いることができる印刷版材料に関するものである。例えば、親水性層が電子供与性染料前駆体を含有し、且つ画像形成層が脂肪酸アミドを含有して有機の電子受容性顔色剤を含有していない態様の場合は、露光可視面性は得られないが、インク着肉性を有する画像形成が可能であり、且つ良好な刷り出し性とスクラッチ汚れ耐性が得られる。

【0117】

また、親水性層中に電子供与性染料前駆体と脂肪酸アミドとをそれぞれ微粒子として含有する態様においても上記と同様の性能が得られるものである。

【0118】

本発明は、また基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料の画像形成方法において、親水性層が電子供与性染料前駆体を含有し、且つ、画像形成層が有機の電子受容性顔色剤を含有し、更に基材上に形成されたいずれかの層が光熱変換材を含有することを特徴とする印刷版材料を赤外線レーザーを用いて露光して、露光部の電子受容性顔色剤を溶融させて親水性層内部へ浸透させて親水性層内部に発色画像を形成させ、次いで画像形成層の少なくとも一部を除去することからなる画像形成方法でもある。

【0119】

電子供与性染料前駆体を強度の高い親水性層中に含有し、その上層側に有機の電子受容性顔色剤を含有した画像形成層を設けることで、電子供与性染料前駆体と電子受容性顔色剤とが別層に分離されていることによる良好な保存安定性が得られる画像形成方法であると言える。

【0120】

また、親水性層が発色層、画像形成層が保護層といった構成となっているために、赤外線レーザー露光時において、版面から着色物が飛散したり昇華したりすることが全くなく、露光装置汚染の懸念がない画像形成方法でもある。

【0121】

更に、本発明の画像形成方法においては、未露光部の画像形成層を含む画像形

成層の少なくとも一部を印刷機上で除去する態様も含まれるが、除去されうる画像形成層は赤外線吸収色素等の光熱変換素材が含有されている場合でもその着色はわずかであり、印刷機汚染の懸念がない画像形成方法でもある。

【 0 1 2 2 】

また、本発明の画像形成方法における赤外線レーザー露光も、印刷機上で行う態様が含まれる。

【 0 1 2 3 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【 0 1 2 4 】

〔基材 1〕

厚さ 1 7 5 μ m の P E T フィルムの片面に、下記の手順で下塗り層を形成し、基材 1 とした。

【 0 1 2 5 】

《第一下塗り層》

P E T フィルムの塗布面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を 2 0 $^{\circ}$ C、相対湿度 5 5 % の雰囲気下で、ワイヤーバーにより乾燥後の膜厚が 0 . 4 μ m となるように塗布した。その後、1 4 0 で 2 分間乾燥を行った。

【 0 1 2 6 】

〈第一下塗り層組成〉

アクリルラテックス粒子：n - ブチルアクリレート / t - ブチルアクリレート / スチレン / ヒドロキシエチルメタクリレート = 2 8 / 2 2 / 2 5 / 2 5

3 6 . 9 g

界面活性剤 (A)

0 . 3 6 g

硬膜剤 (a)

0 . 9 8 g

以上に蒸留水を加えて 1 0 0 0 m l とし、塗布液とした。

【 0 1 2 7 】

《第二下塗り層》

上記フィルムの第一下塗り層を形成した面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を 3 5℃、相対湿度 2 2 % の雰囲気下でエアークナイフ方式により乾燥後の膜厚が 0 . 1 μ m となるように塗布した。その後、1 4 0℃で 2 分間乾燥を行った。

【 0 1 2 8 】

〈第二下塗り層組成〉

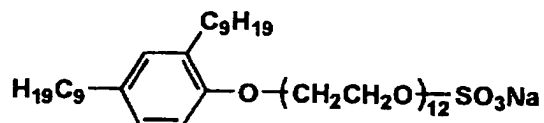
ゼラチン	9 . 6 g
界面活性剤 (A)	0 . 4 g
硬膜剤 (b)	0 . 1 g

以上に蒸留水を加えて 1 0 0 0 m l とし、塗布液とした。

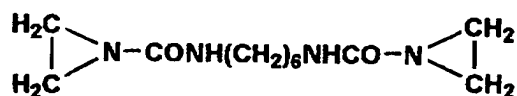
【 0 1 2 9 】

【化 1】

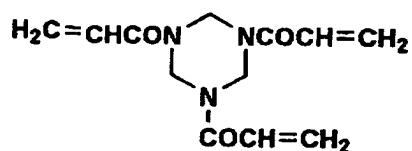
界面活性剤(A)



硬膜剤(a)



硬膜剤(b)



【0130】

〔基材 2〕

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板（材質 1050、調質 H16）を、50℃ の 1 質量% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が 2 g/m² になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃ の 0.1 質量% 塩酸水溶液中に 30 秒間浸漬し、中和処理した後、水洗した。

【0131】

次いで、このアルミニウム板を塩酸 10 g/L、アルミを 0.5 g/L 含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、ピーク電流密度が 50 A/dm² の条件で電解粗面化処理を行なった。この際の電極と試料表面との距離は 10 mm と

した。電解粗面化処理は12回に分割して行い、1回の処理電気量（陽極時）を $40\text{C}/\text{dm}^2$ とし、合計で $480\text{C}/\text{dm}^2$ の処理電気量（陽極時）とした。また、各回の粗面化処理の間に5秒間の休止時間を設けた。

【0132】

電解粗面化後は、 50°C に保たれた1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が $2\text{g}/\text{m}^2$ になるようにエッチングし、水洗し、次いで 25°C に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後、水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で20Vの定電圧条件で電気量が $150\text{C}/\text{dm}^2$ となるように陽極酸化処理を行い、更に水洗した。

【0133】

次いで、水洗後の表面水をスクイーズした後、 70°C に保たれた1質量%の3号ケイ酸ソーダ水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後に 80°C で5分間乾燥し、基材2を得た。基材2のRaは 450nm であった（WYKO社製RST Plusを使用し、40倍で測定した）。

【0134】

〔基材3〕

電解粗面化処理の条件をピーク電流密度が $80\text{A}/\text{dm}^2$ 、処理電気量（陽極時）が $500\text{C}/\text{dm}^2$ の1回処理にした以外は、基材2と同様にして基材3を得た。基材3のRaは 600nm であった。

【0135】

〔電子供与性染料前駆体粒子水分散液の作製〕

《電子供与性染料前駆体粒子水分散液1》

電子供与性染料前駆体（ODB-2、山本化成社製）18g、カルボキシメチルセルロース（CMC1220、ダイセル化学社製）の4質量%水溶液50g、純水32gを混合し、サンドグラインダーで3時間分散した。分散にはジルコニアビーズを用い、分散時の回転数は2000rpmであった。次いで、純水100gを加えて500rpmで10分間混合希釈し、ビーズを取り除いて10質量%の電子供与性染料前駆体粒子水分散液1を得た。電子供与性染料前駆体粒子の

平均粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ であった。

【0136】

〔電子受容性顔色剤粒子水分散液の作製〕

《電子受容性顔色剤粒子水分散液 1》

電子供与性染料前駆体粒子水分散液 1 の ODB-2 を、ビスフェノール S の誘導体である 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン（日本曹達社製）に代えた以外は、同様にして電子受容性顔色剤粒子水分散液 1 を得た。電子受容性顔色剤粒子の平均粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ であった。

【0137】

《電子受容性顔色剤粒子水分散液 2》

電子受容性顔色剤粒子水分散液 1 の 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（小西化学工業社製）に代えた以外は、同様にして電子受容性顔色剤粒子水分散液 2 を得た。電子受容性顔色剤粒子の平均粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ であった。

【0138】

〔塗布液の作製〕

《親水性層 1、2 塗布液の作製》

表 2 の組成の素材をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して親水性層 1～4 の塗布液を作製した。表 2、3 中の数値は質量部を示す。

【0139】

【表 2】

素材	親水性層 1 組成	親水性層 2 組成	親水性層 3 組成	親水性層 4 組成
コロイダルシリカ(アルカリ系)：スノーテックス-S (日産化学社製、固形分30質量%)	12.80	10.38	8.18	12.86
ネックレス状コロイダルシリカ(アルカリ系)：スノーテックス-PSM (日産化学社製、固形分20質量%)	28.80	28.91	28.61	35.83
赤外線吸収色素：ADS830WS(American Dye Source社製)	0.45	0.45	0.45	0.45
層状鉱物粒子モンモリロナイト：ミネラルコロイドMO (Southern Clay Products社製、平均粒径0.1 μ m程度) をホモジナイザで強撹拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	6.00	6.00	6.00	6.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム：CMC1220 (ダイセル化学社製)の4質量%の水溶液	1.88	0.75	0.00	3.75
リン酸三ナトリウム・12水(関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液	0.75	0.75	0.75	0.75
多孔質金属酸化物粒子シルトンAMT08 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径0.6 μ m)	1.50	1.50	1.50	1.50
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-30 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径3 μ m)	1.50	1.50	1.50	1.50
電子供与性染料前駆体粒子水分散体1(固形分10質量%)	15.00	22.50	30.00	0.00
純水	31.33	27.26	23.01	37.36
固形分濃度 [質量%]	15.0	15.0	15.0	15.0

【0140】

《画像形成層塗布液の作製》

表3の組成を十分に混合攪拌した後、濾過して画像形成層用塗布液1～6を作製した。

【0141】

【表3】

素材	画像形成層1組成	画像形成層2組成	画像形成層3組成	画像形成層4組成	画像形成層5組成	画像形成層6組成
電子供与性染料前駆体粒子水分散液1 (固形分10質量%)	0.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.00
電子受容性顔色剤粒子水分散液1(固形分10質量%)	35.00	0.00	35.00	0.00	30.00	0.00
電子受容性顔色剤粒子水分散液2(固形分10質量%)		30.00	0.00	0.00	0.00	0.00
熱溶融性素材 カルナバワックスエマルジョンA118 (岐阜セラック社製、平均粒子径0.3 μ m、軟化点65℃、 融点80℃、140℃での溶融粘度8cps、固形分40質量%) を固形分10質量%に純水で希釈した分散液	59.00	0.00	0.00	0.00	44.00	80.00
熱溶融性素材 ステアリン酸アミドエマルジョンL271 (中京油脂社製、固形分24.8質量%) を固形分10質量%に純水で希釈した分散液	0.00	60.00	59.00	80.00	0.00	0.00
水溶性素材 二糖類トレハロース粉体 (林原商事社製商品名トレハ、融点97℃) の水溶液固形分10質量%	5.00	9.00	5.00	19.00	5.00	19.00
赤外線吸収色素(CY-17:日本化薬社製)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
純水	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
固形分濃度[質量%]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

【0142】

実施例 1

〔印刷版材料の作製〕

表 4 に示した基材と塗布液との組み合わせ各層をワイヤーバーで表に示した乾燥付量となるように塗布して、本発明及び比較例の印刷版材料を作製した。

【0143】

親水性層の乾燥条件は 80℃、3 分間で行い、親水性層まで形成した段階で 60℃、24 時間のエイジングを行った。画像形成層の乾燥条件は 55℃、3 分間で行い、更に 55℃、24 時間のエイジングを行った。

【0144】

〔画像形成〕

画像形成は赤外線レーザー露光により行った。露光には波長 830 nm、スポット径約 18 μ m のレーザービームを用い、レーザービームの焦点を印刷版材料表面に合わせて、露光エネルギーを 300 mJ/cm² とした条件で 2400 dpi (dpi とは 1 インチ即ち 2.54 cm 当たりのドット数を表す)、175 線で画像を形成した。評価用の画像として、ベタ画像と 1～99% の網点画像を用いた。

【0145】

〔露光可視画性の評価〕

露光済の印刷版材料の未露光部とベタ露光部との反射濃度を、Macbeth RD918 を用いて K のモードで測定し、 Δd (ベタ露光部の濃度－未露光部の濃度) を求めた。基材が基材 1 であるサンプルは、白紙の上に置いて測定を行った。また、測定は露光終了後 10 分以上経過した時点で行った。結果を表 4 に示した。なお、表中の記号は下記の評価結果を示している。

【0146】

◎ : Δd が 0.4 以上 ○ : Δd が 0.25 以上、0.4 未満
 Δ : Δd 0.12 以上、0.25 未満 × : Δd が 0.12 未満

〔露光装置汚染評価〕

赤外線露光時にサンプル表面を厚さ 12 μ m の PET フィルムでカバーし、P

E Tフィルムへの付着物の有無、着色の程度を評価した。結果を表4に示した。
 なお、表中の記号は下記の評価結果を示している。

【0147】

- ◎：実質的に付着物なし ○：わずかに白色の付着物あり
 △：白色の付着物あり ×：着色した付着物あり

〔水現像物着色の程度の評価〕

露光済サンプル表面を、下記に示す印刷時に使用した湿し水を含ませた脱脂綿で数回強く拭き取り、脱脂綿の着色の程度を評価した。結果を表4に示した。なお、表中の記号は下記の評価結果を示している。

【0148】

- ◎：実質的に着色なし ○：わずかにIR色素由来の着色あり
 △：IR色素由来の着色あり ×：染料前駆体の発色で着色した付着物あり

〔印刷方法〕

印刷機（三菱重工業（株）製DAIYA1F-1）の版胴に印刷版材料を取り付け、コート紙、湿し水としてアストロマーク3（日研化学研究所製）2質量%、インク（東洋インク（株）製トーヨーキングハイエコーM紅）を使用して印刷を行った。印刷開始のシーケンスはPS版の印刷シーケンスで行い、特別な機上現像操作は行わなかった。

【0149】

〔刷り出し性評価〕

刷り出し時、良好なS/N（非画像部に地汚れがなく、且つ画像部網点画像が良好に再現され、ベタ濃度が適正範囲となっている）を有した印刷物が得られるまでの印刷枚数を評価した。結果を表4に示した。なお、表中の記号は下記の評価結果を示している。また、印刷物に画像が得られなかったサンプルについては画像なしと表記した。

【0150】

- ◎：10枚未満 ○：10枚以上、20枚未満
 △：20枚以上、40枚未満 ×：40枚以上

〔スクラッチ汚れ耐性評価〕

印刷版材料サンプルの非画像部に印刷前にH E I D O N試験機を用いて荷重を変化させてスクラッチ跡をつけておき、印刷開始から100枚目の時点でどの荷重までが汚れとなっていないかを評価した。触針には0.3mmφのサファイア針を用いた。結果を表4に示した。なお、表中の記号は下記の評価結果を示している。

【0151】

◎：150g以上

○：100g以上、150g未満

△：50g以上、100g未満

×：50g未満

【0152】

【表4】

本発明／比較例	本発明 1-1	本発明 1-2	本発明 1-3	本発明 1-4	本発明 1-5	比較例 1-1	比較例 1-2
基材	1	1	1	1	1	1	1
親水性層塗布液	1	2	3	2	3	4	4
親水性層付量(g/m ²)	1.0	1.5	1.5	2.0	1.0	1.5	1.5
画像形成層塗布液	1	2	3	3	4	3	5
画像形成層付量(g/m ²)	0.6	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5
露光可視画性	△	○	◎	◎	×	×	○
露光装置汚染	◎	○	○	○	○	○	×
水現像物着色の程度	◎	○	○	○	○	○	×
刷り出し性	○	◎	◎	◎	◎	画像なし	○
スクラッチ汚れ耐性(枚)	○	◎	◎	◎	◎	◎	○

【0153】

表4から、本発明1-1～1-4の印刷版材料は露光可視画性を有するにもかかわらず装置汚染の懸念がなく、また、良好な印刷性能及び取扱い性を有していることがわかる。また、本発明の態様のひとつである1-5においても、露光可視画性は不十分であるものの、装置汚染の懸念がなく、また良好な印刷性能及び取扱い性を有しており、D I印刷機に適した印刷版材料であると言える。

【 0 1 5 4 】

実施例 2

〔印刷版材料の作製〕

表 5 に示した基材と塗布液との組み合わせ各層を、ワイヤーバーで表に示した乾燥付量となるように塗布して本発明及び比較例の印刷版材料を作製した。

【 0 1 5 5 】

親水性層の乾燥条件は 8 0 ℃、3 分間で行い、親水性層まで形成した段階で 6 0 ℃、2 4 時間のエイジングを行った。画像形成層の乾燥条件は 5 5 ℃、3 分間で行い、更に 5 5 ℃、2 4 時間のエイジングを行った。

【 0 1 5 6 】

〔画像形成〕

画像形成は赤外線レーザー露光により行った。露光には波長 8 3 0 n m、スポット径約 1 8 μ m のレーザービームを用い、レーザービームの焦点を印刷版材料表面に合わせて、露光エネルギーを 4 0 0 m J / c m²とした条件で、2 4 0 0 d p i、1 7 5 線で画像を形成した。評価用の画像として、ベタ画像と 1 ～ 9 9 % の網点画像を用いた。評価は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 5 に示した。

【 0 1 5 7 】

【表 5】

本発明／比較例	本発明 2-1	本発明 2-2	本発明 2-3	本発明 2-4	本発明 2-5	比較例 2-1	比較例 2-2
基材	2	2	3	3	2	2	3
親水性層塗布液	3	2	3	2	3	4	4
親水性層付量(g/m ²)	0.8	1.0	1.2	1.0	1.0	0.8	0.8
画像形成層塗布液	3	3	2	2	4	5	6
画像形成層付量(g/m ²)	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
露光可視画性	△	△	○	△	×	△	×
露光装置汚染	○	○	○	○	○	×	○
水現像物着色の程度	○	◎	○	○	○	×	○
刷り出し性	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
スクラッチ汚れ耐性(枚)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

【0158】

表5から分かるように、本発明の印刷版材料はアルミ砂目基材を用いた場合であってても良好な性能が得られることが分かる。

【0159】

【発明の効果】

本発明によって、十分な刷り出し性、スクラッチ汚れ耐性および露光可視画性とを有した印刷版材料を提供することができ、また機上現像タイプの印刷版材料における印刷機汚染の懸念がない画像形成方法の提供をすることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 汎用プロセスレスプレートとして十分な刷り出し性、スクラッチ汚れ耐性および露光可視画性とを有した印刷版材料の提供であり、また機上現像タイプの印刷版材料における印刷機汚染の懸念がない画像形成方法の提供。

【解決手段】 基材上に順に少なくとも親水性層と画像形成層とを有する印刷版材料において、親水性層が電子供与性染料前駆体を含有し、且つ画像形成層が有機の電子受容性顔色剤を含有し、更に基材上に形成されたいずれかの層が光熱変換素材を含有することを特徴とする印刷版材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-285345	
受付番号	50201463681	
書類名	特許願	
担当官	第一担当上席	0090
作成日	平成14年10月	1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月30日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社